



高強度・イオン伝導性ジルコニアセラミックスの作製と特性評価

著者	寺内 信哉
号	1484
発行年	1992
URL	http://hdl.handle.net/10097/6757

氏 名	寺 内 信 哉
授 与 学 位	博 士 (工 学)
学 位 授 与 年 月 日	平 成 5 年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 根 拠 法 規	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項
研 究 科 , 専 攻 の 名 称	東 北 大 学 大 学 院 工 学 研 究 科 (博 士 課 程) 材 料 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	高 強 度 ・ イ オン 伝 導 性 ジ ル コ ニ ア セ ラ ミ ッ ク ス の 作 製 と 特 性 評 価
指 導 教 官	東 北 大 学 教 授 島 田 昌 彦
論 文 審 査 委 員	東 北 大 学 教 授 島 田 昌 彦 東 北 大 学 教 授 内 田 勇 東 北 大 学 教 授 奥 脇 昭 嗣

論 文 内 容 要 旨

最近のエネルギー問題の深刻化，化石燃料資源の枯渇，並びに環境汚染などの観点から，高効率無公害発電方式の開発が強く求められており，固体電解質型燃料電池に期待が寄せられている。この燃料電池には，固体電解質として安定化ジルコニアが用いられている。イットリア(Y_2O_3) 安定化ジルコニア(ZrO_2) は，高い酸化物イオン伝導性を示し，かつ化学的安定性という点に優れている。この固体電解質は $1000^{\circ}C$ で約 $0.1 S cm^{-1}$ の伝導率を持ち，高い発電効率が期待できる。このイットリア安定化ジルコニアを平板型固体電解質型燃料電池の電解質として用いる場合，発電効率向上のための電解質の薄肉化，大型化のための大面積化，温度勾配による熱応力に耐えるための高強度化と高靱性化が実用のための大きな課題であり，高強度・イオン伝導性ジルコニアセラミックスの開発が強く望まれている。また，高効率化という点では，電解質のイオン伝導率を向上させることも実用化にとって重要な開発研究である。このような観点から，安定化ジルコニアの固体電解質としての特性を調べるとともに，機械的性質およびイオン伝導率の向上・両立を目的として研究を行った。

第 1 章 緒 言

本章では，高い酸化物イオン伝導性を示し，酸素センサーや固体電解質型燃料電池の電解質として用いられている立方晶ジルコニアおよび高強度，高靱性を有し構造材料として用いられている正方晶ジルコニアについて記述した。さらに，固体電解質型燃料電池の開発の現状を述べるとともに，本研究の目的を明確にした。

第2章 イットリウム固溶ジルコニアの作製と特性評価

本章では、イットリア安定化ジルコニアの電氣的機械的特性を明らかにするとともに、固体電解質の高強度化という観点から、高強度、高靱性を有する正方晶ジルコニアの固体電解質としての利用の可能性について検討した。 ZrO_2 に Y_2O_3 を2～8mol%固溶させた種々のイットリア添加ジルコニアセラミックスを空气中1300℃～1700℃で常圧焼結し、一部の試料についてはカプセルフリーHIP法を導入して焼結体を作製した。イットリア添加量と焼結条件の制御によって得られた焼結体の結晶相と粒子径の変化による機械的性質およびイオン伝導率の変化について検討した。ジルコニアの結晶相は、イットリア添加量の増加とともに正方晶と立方晶に変化する。立方晶ジルコニア(Y_2O_3 を8mol%添加)でイオン伝導率は最大となり、曲げ強度は約200MPaであった、一方、正方晶ジルコニア(Y_2O_3 を2.3mol%添加)は、曲げ強度が約900MPaと最大値を示したが、イオン伝導率は立方晶ジルコニアの1/4～1/3であった。 Y_2O_3 が4～5mol%固溶した焼結体を1400℃～1700℃で作製すると、立方晶と正方晶が共存する微細構造を有する焼結体の作製が可能で、本研究では、立方晶ジルコニアマトリックスに正方晶ジルコニア粒子を分散した焼結体を作製し、イオン伝導率と曲げ強度の評価を行なった。立方晶ジルコニアマトリックスに45vol.% 正方晶ジルコニア粒子を分散した焼結体(5mol% Y_2O_3 - ZrO_2)では、イオン伝導率は立方晶ジルコニアの約1/2となるが、曲げ強度が約3倍となり、強度とイオン伝導率の両立性という観点からみると、5mol% Y_2O_3 - ZrO_2 は優れた材料であるということを明らかにした。

また、2,3,4,5,6,8mol% Y_2O_3 - ZrO_2 焼結体は、粒子径が大きくなるにつれて粒界抵抗は小さくなるが、トータルのイオン伝導率にはほとんど変化がないことを示した。

正方晶と立方晶両相が混在する4,5mol% Y_2O_3 - ZrO_2 焼結体において、種々の焼結温度から急冷し高温相を凍結させることにより、結晶相割合が異なる焼結体を得られた。立方晶存在割合が大きい急冷した試料の方が、徐冷した試料よりも高いイオン伝導率を示すことを明らかにした。

第3章 イットリウム固溶立方晶ジルコニア/アルミナ複合セラミックスの作製と特性評価

本章では、第2章でイオン伝導率が最大となったイットリウム固溶立方晶ジルコニア(8mol% Y_2O_3 - ZrO_2)について、伝導率を低下させずに機械的性質を向上させることを目的として、粒子分散型の強化機構が考えられる立方晶ジルコニア/アルミナ複合セラミックスを作製し、機械的性質およびイオン伝導率を評価した。

立方晶ジルコニア/アルミナ複合体において、アルミナ分散量の増加とともに曲げ強度および破壊靱性値は向上し、アルミナ分散量20vol.%で立方晶ジルコニアの約2倍の強度となった。また、絶縁体であるアルミナの増加にともなう、イオン伝導率の低下は僅かであり、ジルコニアマトリックスにアルミナが混在してもジルコニアのイオン伝導の大きな妨げにはならないことを明らかにした。

さらに、8mol% Y_2O_3 - ZrO_2 / Al_2O_3 複合体は、第2章で検討した正方晶ジルコニアの粒子分散による高強度化と比較して、伝導率を低下させずに高強度化できることを示した。特に、8mol% Y_2O_3 - ZrO_2 への10および20vol.%の Al_2O_3 分散は、固体電解質の高強度化に有効であることを明らかにした。

また、8mol%Y₂O₃-ZrO₂/Al₂O₃複合体において、分散するアルミナの粒径はサブミクロン程度であれば、粒径の違いによる機械的性質およびイオン伝導率には、ほとんど変化がないことを示した。

第4章 イットリウムスカンジウム固溶ジルコニアの作製と特性評価

本章では、イットリウム固溶立方晶ジルコニアに比較して、機械的性質およびイオン伝導率ともに向上するような素材の探索を行なった。一般に、安定化ジルコニアにおいて、安定化剤のカチオンのイオン半径が小さいほど高いイオン伝導率を示し、スカンジウム安定化ジルコニアはイットリア安定化ジルコニアよりも高い伝導率を示すことが知られている。しかし、その機械的性質に関する研究はほとんどなされていない。そこで本研究では、スカンジウム固溶ジルコニアの機械的性質を明らかにするとともにスカンジウムとイットリウムをトータル8mol%同時固溶させた安定化ジルコニアを共沈法により作製し特性評価を行った。

ジルコニアの結晶相は、イオン半径の小さいスカンジウムの固溶量が増加するにしたがって正方晶の存在割合が増加した。イットリウムスカンジウム固溶ジルコニアは、8mol%Y₂O₃-ZrO₂および8mol%Sc₂O₃-ZrO₂に比べ、正方晶の存在により高い強度を示した。8mol%Sc₂O₃-ZrO₂は、正方晶割合が約65%であるが、強度は8mol%Y₂O₃-ZrO₂とほとんど差が認められなかった。また、イオン伝導率は、イオン半径の小さなスカンジウムの添加量の増加にともない向上した。

強度および伝導率の両立性という観点からみると、スカンジウムとイットリウムを同時固溶したジルコニアは、イットリウム固溶立方晶ジルコニアに比較して、優れていることを見出した。特に2mol%Y₂O₃-6mol%Sc₂O₃-ZrO₂は、8mol%Y₂O₃-ZrO₂に比べ、強度およびイオン伝導率ともに大きく向上しており、平板型固体電解質型燃料電池の電解質として優秀な素材であるということを明らかにした。

第5章 総 括

本章は総括であり、第2章から第4章において得られた結果を要約した。

審 査 結 果 の 要 旨

固体電解質型燃料電池の電解質素材としては、酸化物イオン伝導率が高く、かつ化学的安定性に優れたイットリア安定化立方晶ジルコニアが有望である。しかし発電効率向上のための薄肉化、大面積化、耐熱応力性の向上には、電解質素材の高強度化、高靱性化が実用化に向けての大きな課題である。本論文は、電解質素材としてのジルコニアセミックスの特性を系統的に調べ、機械的性質の向上と高イオン伝導性の保持、両立を検討した結果をまとめたもので、全編5章よりなる。

第1章は緒言である。

第2章では、イットリア添加量の異なる種々のジルコニアセラミックスを作製し、固体電解質としての特性評価を行なっている。イットリア添加量や焼結条件、さらには焼結温度からの冷却過程の検討により、イオン伝導率の高い立方晶ジルコニアマトリックス中に正方晶ジルコニアが分散した組織を有する焼結体を作製し、機械的強度の大幅な改善に成功した。この成果は、従来立方晶ジルコニアを対象としてきた固体電解質素材において、正方晶ジルコニアの利用の有効性を示唆するものであり、高く評価できる。

第3章では、イオン伝導率が最大となる立方晶ジルコニア（8mol%Y₂O₃添加）にアルミナ粒子を分散した複合セラミックスを作製し、異種粒子の分散強化による機械的性質の向上を検討している。その結果、10～20 vol.%のAl₂O₃を分散した複合体では、立方晶ジルコニアの高イオン伝導率を損なうことなく、強度、靱性を飛躍的に向上できることを明らかにした。これは実用化に向けてきわめて重要な成果である。

第4章では、機械的性質の改善に加え、イオン伝導率のさらなる向上を目的として、イットリウムとスカンジウムを同時固溶したジルコニアセラミックスを作製し、固体電解質素材としての可能性を検討した結果を述べている。スカンジウム固溶量の増加に伴い正方晶含有率の高い安定化ジルコニアが作製でき、従来のイットリウム固溶ジルコニアに比べ、強度、伝導率ともに優れた電解質の創製に成功した。焼結体作製プロセスを改善し、粒成長を抑制できれば機械的性質のさらなる改善が可能であることが示唆されており、今後のこの分野における開発研究への重要な指針を与えている。

第5章は総括である。

以上要するに本論文は、固体電解質型燃料電池の実用化に向けて、電解質素材としてのジルコニアセラミックスの特性の最適化の指針を与え、かつ新しいジルコニア基電解質素材を創出したものであり、材料化学、エネルギー工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。